

⑤1

Int. Cl. 2:

C 09 D 3-62

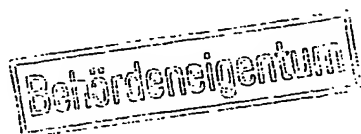
C 09 D 3-80

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT



DT 24 38 724 B1

①1

# Auslegeschrift 24 38 724

②1

Aktenzeichen:

P 24 38 724.4-43

②2

Anmeldetag:

12. 8. 74

④3

Offenlegungstag:

—

④4

Bekanntmachungstag: 10. 7. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

—

⑤4

Bezeichnung:

Durch UV-Bestrahlung härtbare Kaschier- und Überzugslacke

⑦1

Anmelder:

Fa. Michael Huber München, 8016 Heimstetten

⑦2

Erfinder:

Uhlemayr, Albert, 8011 Forstinning; Traitteur, Heinrich, Dr.,  
8000 München

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DL 54 705

DL 91 706

US 35 51 246

ORIGINAL INSPECTED

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist ein Versuchsbericht, eingegangen am 21.02.75, ausgelegt

DT 24 38 724 B1

## Patentansprüche:

1. Durch UV-Bestrahlung schnell und glänzend härtender Kaschier- und Überzugslack enthaltend polyfunktionelle Acrylatester, UV-Sensibilisatoren, Stabilisatoren und filmbildende Füllharze, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack als Füllharz ein alkohollösliches Ketonformaldehydharz in einer Menge von 10 bis 50 Gewichtsprozent und einen niederen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Äthylacetat als Lösungsmittel in einer Menge von 10 bis 40 Gewichtsprozent enthält.

2. Überzugslack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Cyclohexanon-formaldehydharz in einer Menge von 30 bis 40 Gewichtsprozent enthält.

Um bei Lacken sowie auch bei Bindemitteln von Druckfarben schnell einen oberflächentrockenen Zustand zu erreichen, ist es bereits bekannt, polymerisierbare Lack- und Bindemittelkomponenten zu verwenden, die dann in Gegenwart von Photosensibilisatoren bei der Bestrahlung mit UV-Licht schnell eine Polymerisierung des in dünner Schicht auf einer Unterlage aufgetragenen Lacks oder der Druckfarbe bewirken. In der österreichischen Patentschrift 313 929 sind für Tief- und Flexo-Druckfarben als Bindemittel Zubereitungen beschrieben, die säurehärtbare Harze sowie auch nicht mehr polymerisierbare Füllharze, wie Nitrocellulose, Alkydharze usw., enthalten. In Gegenwart von Photoinitiatoren, die beim Belichten Säure freisetzen, können diese Bindemittel durch eine Bestrahlung gehärtet werden. Als Photoinitiatoren werden hierbei organische halogenhaltige Verbindungen verwendet, die bei Belichtung Halogenwasserstoff abspalten, der dann die Härtung und Vernetzung des Harzes bewirkt. Bekannt ist auch aus der britischen Patentschrift 1 198 259, Bindemittel für Druckfarben zu verwenden, die 15 bis 89 Gewichtsprozent Acrylatester von Glykolen oder Trimethylolpropan als polymerisierbare Monomerkomponente sowie 1 bis 25 Gewichtsprozent Benzoin oder dessen Derivate als Photosensibilisatoren und 10 bis 84 Gewichtsprozent ungesättigtes oder ölmodifiziertes Alkydharz, konvergierte trocknende Öle, Acrylsulfonamid-Formaldehydharze, Epoxyharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Cethylvinyläther oder Diallylphthalatprepolymere als zusätzliche Komponenten enthalten.

Auch die als Bindemittel für Druckfarben in der DL-Patentschrift 54 705 und der DL-Patentschrift 91 706 beschriebenen Bindemittel auf Basis einer Mischung aus Konjuenöl, Ketonharz und Polymerisationskatalysatoren bzw. UV-Sensibilisatoren, von denen Benzoinalkyläther besonders genannt sind, ergeben keine schnell trocknenden Überzugslacke, wie entsprechende Versuche gezeigt haben. Außerdem riechen die auch nach 7 bis 8 s langer UV-Bestrahlung erhaltenen Produkte immer noch nach Holzöl und die Oberfläche des Auftrags war matt bzw. risig.

Die in der USA.-Patentschrift 3 551 246 beschriebenen Mischungen aus etwa gleichen Teilen Pentaerithritoltriacrylat und p-Toluolsulfonamidformaldehydharz, die übliche UV-Sensibilisatoren enthielten, waren sehr viskos und daher schwer zu verarbeiten. Wurde zur Verdünnung noch weiteres Pentaerithritoltriacrylat hinzugefügt, so wurde auch nach 2 bis 5 s langer Belichtung keine Klebfreiheit erreicht; dickeres Auftragen führte zu spröden Überzügen.

Da diese Bindemittel relativ dünnflüssig eingestellt sein müssen, können die Füllharze, die als zusätzliche Komponenten Verwendung finden, nur einen relativ niederen Polymerisationsgrad aufweisen, weshalb sich hiermit bei Verwendung dieser Bindemittelkombination als Überzugslacke keine akzeptablen Trocknungsgeschwindigkeiten realisieren lassen, ganz abgesehen davon, daß bei den säurehärtbaren Harzen die aus den Photoinitiatoren freiwerdenden starken Säuren, die dort zunächst die Kondensation der Phenol- oder Harnstoffe bzw. Melaminharze bewirken, dann in dem Lack verbleiben und Korrosionen bzw. Vergilben des damit beschichteten Papiers u. dgl. bewirken können. Diese Kombinationen aus polymerisierbaren Komponenten und filmbildenden Harz trocknen nicht nur langsam sondern weisen auch nur einen geringen Glanz auf, so daß sie als Lacke mit Schnelltrocknungseigenschaften nicht befriedigen.

Um Kaschierungen mit dickeren Lacküberzügen vorzunehmen, muß man daher übliche Lacke auf Basis von Ketonharzen, Nitrocellulose und ähnlichen Polymerisaten mit Lösungsmitteln verwenden, wodurch Lackfilme erreicht werden, welche gute Glanzwerte und bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel auch eine erhöhte Trocknungsgeschwindigkeit zeigen. Diese Systeme lassen jedoch auf Grund ihres thermoplastischen Verhaltens eine Reihe von Wünschen bezüglich ihrer mechanischen Beständigkeit offen. Bei besonderen Ansprüchen an die mechanischen Eigenschaften der Überzüge, z. B. auf Packungen oder Einbänden, wurde dieses Filmmaterial auch nicht in Form von Lösungen aufgebracht, sondern mit dünnen Folien in einem sehr teuren und aufwendigen Verfahren eine Kaschierung vorgenommen.

Überraschenderweise wurde nunmehr festgestellt, daß diese Folienkaschierung durch eine Lackierung ersetzt werden kann, wenn man als Kaschier- und Überzugslack eine Kombination aus Acrylatestern mehrwertiger Alkohole, filmbildenden Füllharzen, UV-Sensibilisatoren und üblichen Stabilisatoren verwendet, wobei im Lack erfindungsgemäß als Füllharz ein alkohollösliches Ketonformaldehydharz in einer Menge von 10 bis 50 Gewichtsprozent und als Lösungsmittel niederer leicht verdampfender Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Äthylacetat vorhanden ist und der Überzug dann mit UV-Licht bestrahlt wird. Hierbei tritt durch die momentane Polymerisation des vorhandenen Acrylatesters der mehrwertigen Alkohole eine Gelbildung ein, die bewirkt, daß der im Lack vorhandene flüchtige Alkohol oder das Äthylacetat verstärkt an die Oberfläche des Überzugs gedrängt wird, so daß er bzw. es dort schnell verdampfen kann und damit in weniger als 1 s ein glänzender, fester Kaschierungsüberzug entsteht. Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Kaschier- und Überzugslack Cyclohexanon-Formaldehydharze als Füllharze in einer Menge von 30 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Lackmasse, verwendet.

Durch Anwendung der neuen Kombination aus polyfunktionellen Acrylatestern, Füllharz und Lösungsmittel resultieren Überzüge, welche hinsichtlich ihrer mechanischen Beständigkeit, optischen Wirkung, wie Glanzbildung und Wasserdampfdurchlässigkeitswerte den Folienkaschierungen nicht nachstehen, aber damit die Vorteile verbinden, daß auf Grund des Lackiervorgangs deutlich höhere Fertigungsgeschwindigkeiten erreicht werden als vergleichsweise bei der Folienkaschierung.

Mit den erfindungsgemäßen Lacken können bei einer Schichtdicke von 5 bis 15  $\mu\text{m}$  gleiche mechanische und optische Werte erreicht werden wie bei der Folienkaschierung, bei der eine Mindestfilmdicke von etwa 10 bis 30  $\mu\text{m}$  erforderlich ist, um noch einigermaßen sicher die Folie auf das Substrat aufbringen zu können.

Neben den mehrfunktionellen Acrylsäureestern, Ketonharzen und Photohärtern sowie Stabilisatoren gegen eine vorzeitige Polymerisation können dem Lack die üblicherweise zur Erhöhung der Oberflächenglätte verwendeten Wachse und Silikonöle zugefügt werden. Bei besonders hohen Lackaufträgen, wie sie bei der Holzlackierung Anwendung finden, empfiehlt es sich, plastifizierende Weichmacher wie Phthalsäureester, Glykole, Glykoläther und andere mit zu verwenden.

Die geeigneten flüchtigen Lösungsmittel für die neue Lackzubereitung sind die niedrigen Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol und auch der Essigester. Vorzugsweise werden die Alkohole verwendet, weil mit ihnen eine besonders schnelle Härtung erreicht wird. Anscheinend wirken die organisch gebundenen Hydroxylgruppen beschleunigend auf die Polymerisation. Ein Vorteil der Ketonformaldehydharze ist, daß sie auf Grund ihrer sehr hellen Eigenfarbe und Lichtbeständigkeit sehr helle Lackfilme bilden. Die auf Grund der Reaktion von Cyclohexanon mit Formaldehyd gebildeten Methylolgruppierungen in diesem Harz üben auch eine verstärkende bzw. katalytische Wirkung auf das Polymerisieren der Acrylatestermonomere aus. Da in gleicher Weise auch die erfindungsgemäß als Lösungsmittel bevorzugt verwendeten niederen Alkohole wirken, lassen sich Trocknungszeiten von Bruchteilen von Sekunden erreichen.

Als mehrfunktionelle Acrylatester können alle Substanzen verwendet werden, welche möglichst geringen Dampfdruck und somit keinen typischen Eigengeruch zur Folge haben. Als besonders geeignet haben sich Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropan-diacyrylat, Pentaerythrittri- und tetraacyrylat, sowie Abkömmlinge von Dipentaerythrit erwiesen.

Neben hydroxylfunktionellen Acrylaten können auch Anteile von Neopentylglykoldiacrylat als Viskositätsregulativ Anwendung finden. Für besondere Anwendungen können auch Methylacrylsäurederivate mit eingebaut werden. Auch bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Harzkomponenten führen Umsetzungen eines Teils der hydroxylfunktionellen Gruppierungen mit Isocyanat zu einer weiteren Trocknungsbeschleunigung.

Als Photokatalysatoren eignen sich alle Substanzen, welche eine Triplettenergie zwischen 42 und 84 kcal/mol besitzen. Besonders geeignet sind farblose Derivate des Benzoinen wie  $\alpha$ -Methylolbenzoinäther, Benzilderivate wie z. B. Ketale. Neben den beschriebenen Derivaten führt der Einsatz von Iso-

cyanataddukten des Benzoinen, Acetophenon, Benzophenon, wie sie in der deutschen Offenlegungsschrift 2 251 319 beschrieben sind, ebenfalls zu sehr guten Ergebnissen. Ein Zusatz von Organophosphitverbindungen, wie Triphenylphosphit, bewirkt eine synergistische Steigerung der photokatalytischen Wirkung der bekannten Photosensibilisatoren.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Lacke, denen auch Pigmente und Farbstoffe — soweit diese nicht die Photosensibilisierung zu stark vermindern — zugesetzt werden können, wurde an Lackiermaschinen, an Tiefdruckmaschinen sowie an Flexomaschinen studiert und zeigte an allen Auftragsaggregaten sehr gute Filme ohne irgendwelche Verlaufsstörungen, so daß sie auch für Aufdrucke geeignet sind.

Im folgenden sei die Erfindung an Hand einiger Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

35 g spritlösliches Ketonformaldehydharz wurden zusammen mit 0,5 g Hydrochinon, 30 g Trimethylolpropantriacyrylat sowie 5 g Benzildimethylketal in 29,5 g Äthanol bei 70° C gelöst.

Der resultierende Lack besitzt eine Auslaufzeit im DIN-4-mm-Becher von 25 s und trocknet bei UV-Belichtung unter Verwendung eines Standard Sylvia-Mitteldruckbrenners von 80 W/cm Leistung bei einem Naßfilmauftrag von 12  $\mu\text{m}$  auf einer Karton-Unterlage innerhalb von 0,3 s nagelhart auf.

Der getrocknete Film ist elastisch und von hohem Glanz; außerdem ist der Film hell und unterliegt keiner Nachdunklung durch Vergilbung.

#### Beispiel 2

35 g spritlösliches Ketonformaldehydharz wurden zusammen mit 0,5 g Hydrochinon und 35 g Trimethylolpropantriacyrylat bei 70° C unter Rühren in 24,5 g Isopropanol gelöst; anschließend wurden 5 g  $\alpha$ -Methylolbenzoinmethyläther zugegeben. Ein 12  $\mu\text{m}$  Rakelaufzug auf einer Polyäthylen-Folie zeigt einen hochglänzenden Film, der unter den Standardbedingungen wie im Beispiel 1 in 0,3 s nagelhart durchtrocknet.

Ohne UV-Belichtung bleibt der Film über einen Tag klebrig und ohne jegliche Oberflächenfestigkeit.

#### Beispiel 3

35 g spritlösliches Ketonformaldehydharz wurden zusammen mit 0,5 g Hydrochinon und 35 g Trimethylolpropantriacyrylat bei 70° C in 24,5 g Äthanol gelöst, anschließend wurden 5 g Benzoinisopropyläther eingebracht und gelöst. Auslaufzeit des Lacks: 35 s/4 mm DIN-Becher. Bei UV-Belichtung war in 0,5 s die gewünschte Trocknung erreicht.

Der Film überzeugte durch sehr guten Glanz und gute mechanische Eigenschaften.

#### Beispiel 4

35 g spritlösliches Ketonformaldehydharz wurden zusammen mit 0,5 g Hydrochinon, 24,5 g Äthanol, 35 g Trimethylolpropantriacyrylat bei 70° C gelöst, anschließend wurden 5 g eines Adduktes aus Benzoin und Butylisocyanat im stöchiometrischen Verhältnis zugegeben und gelöst. Der Lack hatte eine Auslaufzeit von 34 s im 4-mm-DIN-Becher und zeigte bei einer Belichtung von 0,2 s (Naßfilm 12  $\mu\text{m}$ ) eine ein-

wandfreie Durchtrocknung. Der Glanz war sehr hoch und entsprach mit etwa 85% nach Lange einer Folienkaschierung von 37  $\mu\text{m}$ .

#### Beispiel 5

35 g eines spritlöslichen Ketonformaldehydharzes wurden in 24,6 g Äthylacetat gemeinsam mit 35 g Trimethylolpropantriacyrlat, 5 g Benzildimethylketal sowie 0,4 g Hydrochinon gelöst. Die erhaltene Mischung besitzt eine Auslaufzeit im DIN-4-mm-Becher von 35 s. Ein 12  $\mu\text{m}$  Naßfilm zeigte eine Aushärtezeit von 0,8 s unter UV-Bestrahlung.

#### Beispiel 6

35 g eines öllöslichen Ketonformaldehydharzes wurde gemeinsam mit 24,6 g Methanol, 35 g Trime-

thylolpropantriacyrlat, 5 g Benzildimethyldiketal sowie 0,4 g Hydrochinon gelöst. Das erhaltene Bindemittel besitzt eine Auslaufzeit von 50 s im DIN-4-mm-Becher. Ein 12  $\mu\text{m}$  Naßfilm zeigte eine Aushärtezeit von 1,8 s unter UV-Bestrahlung.

#### Beispiel 7

36 g eines spritlöslichen Ketonformaldehydharzes wurden zusammen mit 24,6 g Methanol, 35 g Trimethylolpropantriacyrlat, 5 g Benzildimethylketal und 0,4 g Hydrochinon unter Rühren gelöst und anschließend 5 g eines gelben Farbstoffs (Auraminbase) zugefügt. Der erhaltene gelbe Lack mit Viskosität von 37 s im DIN-4-mm-Becher zeigte bei Auftrag in Form eines 12  $\mu\text{m}$  Naßfilms eine Aushärtezeit von 0,5 s unter UV-Bestrahlung.



Images Description and Claims (93 Kb)

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT  
COOPERATION TREATY (PCT)

(11) WO 2005/075584

(13) A1

(21) PCT/EP2004/053315

(22) 07 December 2004 (07.12.2004)

(25) German

(26) German

(30) 10 2004 005 207.7

03 February 2004

DE

(03.02.2004)

(43) 18 August 2005 (18.08.2005)

(51)<sup>7</sup> C09D 161/02, , , , , , , , , , ,

(54) UTILIZATION OF RADIOHARDENABLE RESINS BASED ON KETONE  
AND/OR UREA ALDEHYDE RESINS

(71) **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

(72) **GLÖCKNER, Patrick** [DE/DE]; Jahnstrasse 40, 40885 Ratingen (DE).

(75) **MINDACH, Lutz** [DE/DE]; Am Alten Sportplatz 17 c, 45770 Marl (DE).

(74) **DEGUSSA AG**; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042  
- pb 15, 45764 Marl (DE).

(81) AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) ARIPO patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG, BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

For information on time limits for entry into the national phase please click here

**Published**

-- *with international search report*

-- *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be  
republished in the event of receipt of amendments*

(57) The invention relates to the utilization of radiohardenable resins based on ketone  
and urea aldehyde resins.





THIS PAGE BLANK (USPTO)